

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-072928

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/38  
G03F 7/004  
G03F 7/039  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 10-186952

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1998

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN  
TAKEMURA KATSUYA  
NAGURA SHIGEHIO

---

(30)Priority

Priority number : 09185813    Priority date : 26.06.1997    Priority country : JP

---

## (54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To accelerate the elimination reaction of acetal and to stably form a pattern.

SOLUTION: In this method, a chemically amplifying positive resist material is applied on a substrate, and if necessary, the resist is prebaked, and then exposed, subjected to post exposure baking, and developed with an alkali soln. to form a positive pattern on the substrate. The positive resist material contains a base resin which has groups unstable with an acid and changes into alkali- soluble when the groups unstable with an acid leave with an acid, an acid producing agent which produces an acid by irradiation of light or radiation, a basic compd., and an org. solvent which dissolves these components. In this method, the post exposure baking is, carried out on a hot plate at 70 to 140° C for 30 to 200 sec in an environment of ≥30% relative humidity at 15 to 30° C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-72928

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/38

5 1 1

G 0 3 F 7/38

5 1 1

7/004

5 0 1

7/004

5 0 1

7/039

6 0 1

7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

5 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186952

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月17日

(31) 優先権主張番号 特願平9-185813

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

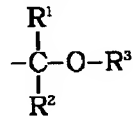
(57) 【要約】

【解決手段】 基板上に、酸不安定基を有し、酸によりこの酸不安定基が脱離することによってアルカリ可溶性を示すベース樹脂と、光又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、塩基性化合物と、これらの成分を溶解する有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料を塗布し、必要によりプリベークした後、露光し、次いでポストエクスポジューアベークし、アルカリ水溶液で現像して、上記基板上にポジ型パターンを形成する方法において、上記ポストエクスポジューアベークを15～30℃における関係温度が30%以上の環境でホットプレート上、70～140℃で30～200秒間行うようにしたことを特徴とするパターン形成方法。

【効果】 本発明によれば、アセタールの脱離反応を促進させ、パターンを安定して得ることができる。

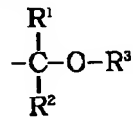
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、酸不安定基を有し、酸によりこの酸不安定基が脱離することによってアルカリ可溶性を示すベース樹脂と、光又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、塩基性化合物と、これらの成分を溶解する有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料を塗布し、必要によりブリーチした後、露光し、次いでポストエクスポージャーベークし、アルカリ水溶液で現像して、上記基板上にポジ型パターンを形成する方法において、上記ポストエクスポージャーベークを15～3×10

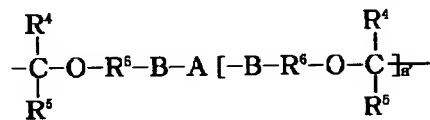
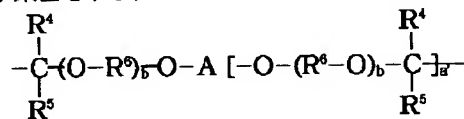


(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物を含有するものである請求項1記載の方法。



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、★



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>6</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、bは0又は1～10の整数である。Aは、a個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、

※0℃における関係湿度が30%以上の環境でホットプレート上、70～140℃で30～200秒間行うようにしたことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 上記レジスト材料が、(A)有機溶剤、(B)フェノール性水酸基の水素原子の10モル%以上が下記一般式(1)で示される酸不安定基によって置換されている重量平均分子量5,000～100,000のベース樹脂、

【化1】

(1)

※【請求項3】 上記レジスト材料が、(A)有機溶剤、(B)フェノール性水酸基の水素原子の10モル%以上が下記一般式(1)で示される酸不安定基によって置換され、かつ水酸基の水素原子の0モル%を超える割合で下記一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている重量平均分子量5,000～100,000のベース樹脂、

【化2】

(1)

★R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【化3】

(2a)

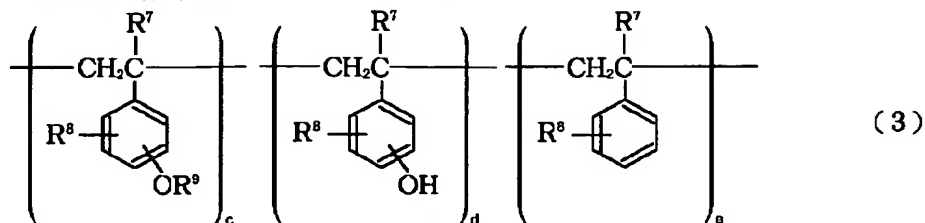
(2b)

また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。aは2～8、a'は1～7の整数である。)

(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物を含有するものである請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 上記レジスト材料が更に(E)下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子

量が3,000~300,000の高分子化合物を含有する請求項1、2又は3記載の方法。 \*【化4】



(式中、 $\text{R}^7$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^8$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^9$ は $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{OR}^3$ とは異なる酸不安定基であり、 $c$ 及び $e$ は0又は正数、 $d$ は正数で、 $c+d+e=1$ であり、 $0.5 \leq d/(c+d+e) \leq 1$ 、0である。)

【請求項5】 上記レジスト材料が更に(F)溶解阻止剤を含有する請求項1乃至4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 塩基性化合物が、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適した新規なパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これを量産技術として用いるためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】 このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

【0004】 しかしながら、化学増幅型レジスト材料の欠点として、露光からPEB(Post Exposure

re Bake)までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題[PED(Post Exposure Delay)と呼ぶ]、又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板上での基板付近のパターンが太くなるいわゆる掘引き現象という問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での掘引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光からPEBまでの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅型レジスト材料の実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある[参考:W. Hinsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535-546(1993), T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993)]。

【0005】 化学増幅ポジ型レジスト材料において、PEDあるいは基板面の掘引きの問題の原因は、空气中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空气中的塩基性化合物と反応、失活し、PEBまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となるものである。

【0006】 従って、本発明は、これらの問題点を解決したパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、酸不安定基を有し、酸によりこの酸不安定基が脱離することによってアルカリ可溶性を示すベース樹脂、特にフェノール性水酸基の水素原子の一部が下記一般式

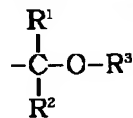
(1)で示される直鎖状、分岐状もしくは環状のアセタール基で置換されたベース樹脂と、光又は放射線の照射

により酸を発生する酸発生剤と、塩基性化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料を用いてパターン形成する場合、室温 15～30℃における関係湿度が 30%以上の環境でポストエクスポージャーベーク (PEB) を行うことが有効であることを知見した。

【0008】即ち、上記の問題を解決するために、脱離反応の活性化エネルギーが低く、高反応性の酸不安定基が提案されている。高反応性脱離置換基としては、アセタール基が知られており、またアセタール基の脱離反応過程では水分が必要であるといわれている。実際、脱離反応が促進される PEB 中に水分、特に空気中の湿度が低い場合、パターンが形成されないという問題が生じた。

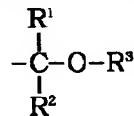
【0009】この点を解決するため種々検討を行った結果、上記化学増幅ポジ型レジスト材料を用いてパターン形成すること、この場合、室温 15～30℃における関係湿度が 30%以上の環境でポストエクスポージャーベークを行うことによってアセタール基の脱離反応を促進させ、パターンを安定的に得ることができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】従って、本発明は、下記パターン形成方法\*



(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>3</sup> は炭素数 1～18 のヘテロ原子を有していてもよい 1 価の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup> と R<sup>3</sup>、R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> は環を形成してもよく、環を形成する場合には R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ炭素数 1～18 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0013】【111】：上記レジスト材料が、(A) 有機溶剤、(B) フェノール性水酸基の水素原子の 10 モル%以上が下記一般式 (1) で示される酸不安定基に※



(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>3</sup> は炭素数 1～18 のヘテロ原子を有していてもよい 1 価の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup> と R<sup>3</sup>、R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> は環を形成してもよく、環を形成する場合には

※を提供する。

【1】：基板上に、酸不安定基を有し、酸によりこの酸不安定基が脱離することによってアルカリ可溶性を示すベース樹脂と、光又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、塩基性化合物と、これらの成分を溶解する有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料を塗布し、必要によりプリベークした後、露光し、次いでポストエクスポージャーベークし、アルカリ水溶液で現像して、上記基板上にポジ型パターンを形成する方法において、上記ポストエクスポージャーベークを 15～30℃における関係湿度が 30%以上の環境でホットプレート上、70～140℃で 30～200 秒間行うようにしたことを特徴とするパターン形成方法。

【0011】【11】：上記レジスト材料が、(A) 有機溶剤、(B) フェノール性水酸基の水素原子の 10 モル%以上が下記一般式 (1) で示される酸不安定基によって置換されている重量平均分子量 5,000～10,000 のベース樹脂、(C) 酸発生剤、(D) 塩基性化合物を含有するものである上記【1】の方法。

【0012】

【化 5】

(1)

※によって置換され、かつ水酸基の水素原子の 0 モル%を超える割合で下記一般式 (2a) 又は (2b) で示される C—O—C 基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されている重量平均分子量 5,000～10,000 のベース樹脂、(C) 酸発生剤、(D) 塩基性化合物を含有するものである上記【1】又は【11】の方法。

【0014】

【化 6】

(1)

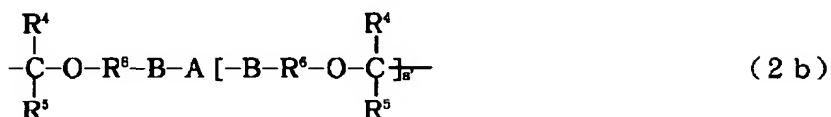
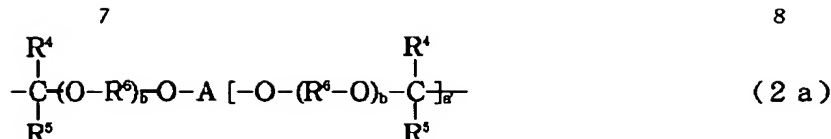
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ炭素数 1～18 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0015】

【化 7】

(5)

8



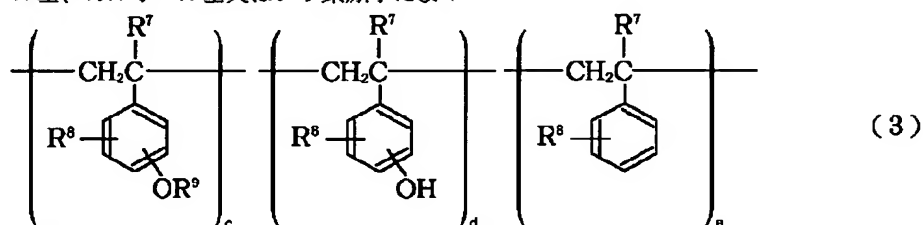
(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^6$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b$ は0又は1～10の整数である。 $\text{A}$ は、 $a$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によ

\*って置換されていてもよい。 $\text{B}$ は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 $a$ は2～8、 $a'$ は1～7の整数である。)

【0016】[IV]：上記レジスト材料が更に(E)下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物を含有する上記[I]、[II]、[III]の方法。

【0017】

【化8】



(式中、 $\text{R}^7$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^8$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^9$ は $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{OR}^3$ とは異なる酸不安定基であり、 $c$ 及び $e$ は0又は正数、 $d$ は正数で、 $c+d+e=1$ であり、 $0.5 \leq d/(c+d+e) \leq 1$ 、 $0$ である。)

【0018】[V]：上記レジスト材料が更に(F)溶解阻止剤を含有する上記[I]乃至[IV]のいずれか1項の方法。

【0019】[VI]：塩基性化合物が、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体から選ばれる1種又は2種以上のものである上記[I]乃至[V]のいずれか1項の方法。

【0020】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のパターン形成方法は、酸不安定基を有し、酸によりこの酸不安定基が脱離することによってアルカリ可溶性を示す高分子樹脂(ベース樹脂)と、光又は電

子線等の照射により酸を発生する酸発生剤と、塩基性化合物と、必要により配合される酸不安定基を有する溶解阻止剤と、更に通常、これら成分を溶解する有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料を用い、これを基板上に塗布し、必要によりブリーベークした後、露光し、次いでポストエクスポージャーベーク(PEB)し、アルカリ水溶液で現像するに当り、上記PEBを室温15～30℃における関係湿度30%以上、好ましくは30～60%、更に好ましくは35～55%の環境で行うもので、これにより安定的なパターン形成を可能としたものである。

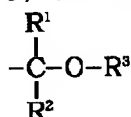
【0021】ここで、湿度30%以上の環境でPEBを行うためには、クリーンルームが湿度30%以上であれば、PEBを行うホットプレートカップにドライ窒素を流さずにクリーンルームの環境でPEBを行うことが望ましく、更に望ましくは湿度が30%以上に制御されたエアーをホットプレートに吹き込むことにより達成される。現在のコーターデベロッパーは、コーターカップのみが湿度コントロールされているが、このコントロールエアーをPEB用のホットプレートカップに流れるようにすればよい。また、ブリーベークにおいてはカップ周りの湿度の影響は全くなく、ドライ窒素を流して乾燥させ

ても何ら問題がない。

【0022】本発明で用いるレジスト材料は、公知の化学増幅ポジ型レジスト材料とし得るが、特に、(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂、(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物を含有し、更に必要により、(E)上記

(B)成分以外的高分子化合物、(F)溶解阻止剤を含むものを使用する。

【0023】ベース樹脂(B)としては、フェノール性水酸基の水素原子、特にポリヒドロキシステレン又はその誘導体の水酸基の水素原子の一部が酸不安定基によって保護されたものが好ましい。この場合、このベース樹脂の重量平均分子量は、5,000~100,000とすることが好ましく、5,000に満たないと成膜性、\*



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~18の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1~18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0026】ここで、炭素数1~18のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0027】R<sup>3</sup>としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【0028】

【化10】

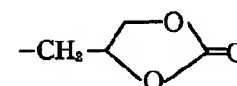
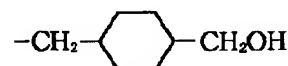
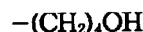
\* 解像性に劣る場合があり、100,000を超えると解像性に劣る場合がある。

【0024】上記ベース樹脂の酸不安定基は、下記一般式(1)で示されるアセタール基であることが好ましく、ベース樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の10モル%以上、より好ましくは12モル%以上、更に好ましくは15モル%以上が式(1)の酸不安定基によって置換されていることが好ましい。なお、ベース樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の式(1)の酸不安定基による置換割合の上限は80モル%、特に70モル%であることが好ましい。

【0025】

【化9】

(1)



【0029】また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が環を形成する場合、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のアルキレン基であり、更に環には炭素数1~8、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0030】具体的に式(1)の酸不安定基としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基などが挙げられ、好ましくは1-エトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-エトキシブ



ロビル基が挙げられる。

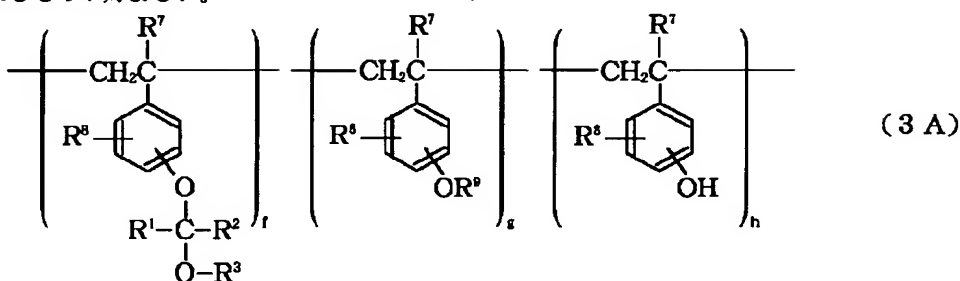
【0031】上記ベース樹脂としては、特に下記式(3

A)で示されるものが好ましい。

\*【0032】

【化11】

\*



【0033】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記と同様の意味を示し、R<sup>7</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>8</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R<sup>9</sup>は上記一般式(1)とは異なる酸不安定基である。

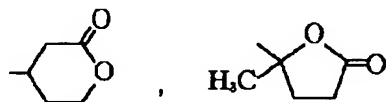
【0034】この場合、上記一般式(1)で示される基以外の酸不安定基としては、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基のほか、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基が挙げられる。

【0035】炭素数4～20の3級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0036】各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソアルキル基又は下記式で示される基等が挙げられる。

【0037】

【化12】



【0038】また、上記式(3A)において、fは正数、gは0又は正数、hは正数であり、f+g+h=1である。なお、f、g、h全体に対するfの値(式

(1)で示される酸不安定基の割合)は上述した通りであり、g、hは、好適には $0 \leq g/(f+g+h) \leq 0.5$ 、更に好ましくは $0 \leq g/(f+g+h) \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq h/(f+g+h) \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.6 \leq h/(f+g+h) \leq 0.8$ である。gの全体に対する割合が0.5を超え、hの全体に対する割合が0.9を超えるか、或いはhの全体に対する割合が0.4に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。f、g、hはその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

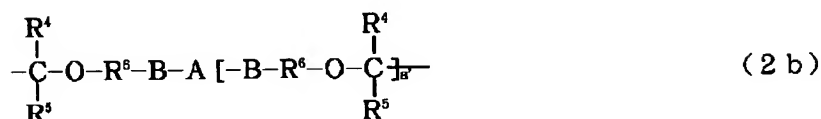
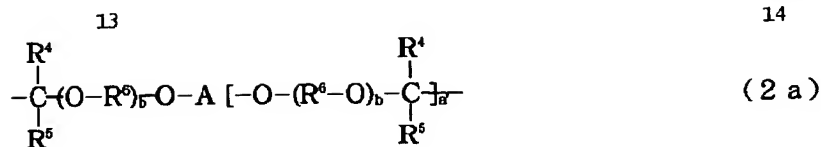
【0039】更に、ベース樹脂(B)としては、フェノール性水酸基の水素原子、特にポリヒドロキシスチレン又はその誘導体のフェノール性水酸基の水素原子が、上述した式(1)の酸不安定基によって上述した割合で保護され、かつ、フェノール性水酸基の水素原子が0モル%を超える割合、好ましくは0.2～30モル%、更に好ましくは3～20モル%が下記一般式(2)で示される酸不安定架橋基によって分子間又は分子内で架橋されたものを使用することができる。なお、その重量平均分子量は5,000～100,000であることが好ましい。

【0040】

40 【化13】

(8)

14



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 $R^4$ と $R^5$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^4$ 、 $R^5$ は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^6$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b$ は0又は1～10の整数である。 $A$ は、 $a$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸

20

基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 $B$ は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 $a$ は2～8、 $a'$ は1～7の整数である。)

【0041】この場合、炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。 $R^4$ と $R^5$ とが環を形成する場合、環の炭素数は3～17、特に4～8であり、その環の一部に炭素数1～

30

8、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。また、炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等を挙げることができる。

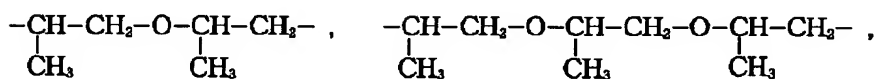
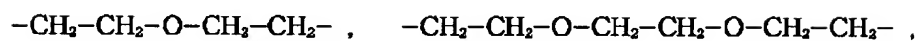
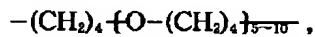
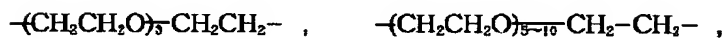
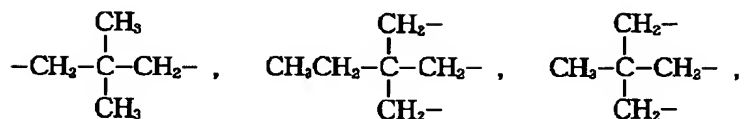
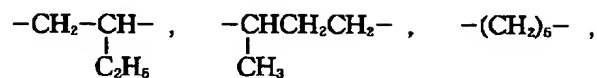
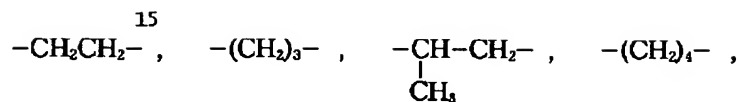
【0042】 $A$ の $a$ 価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数1～50、特に1～40のO、NH、N(CH<sub>3</sub>)、S、SO<sub>2</sub>等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6～50、特に6～40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した $a''$ 価

( $a''$ は3～8の整数)の基が挙げられ、更に $a$ 価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

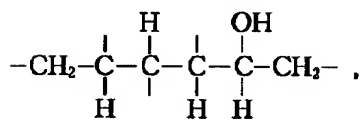
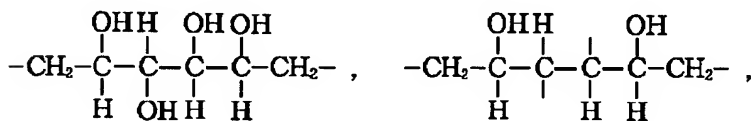
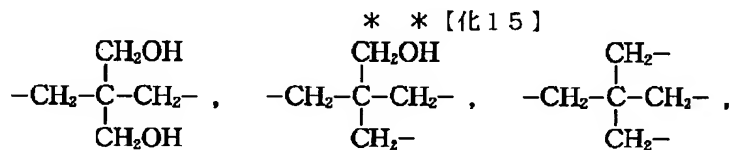
【0043】具体的に例示すると、 $A$ として下記のものが挙げられる。

【0044】

【化14】



【0045】

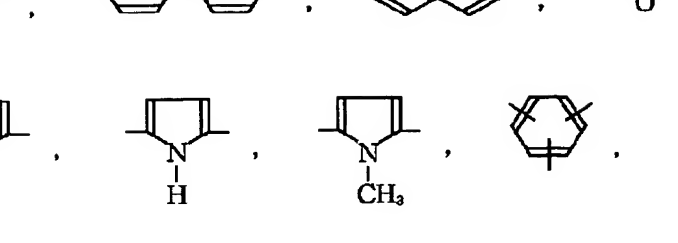


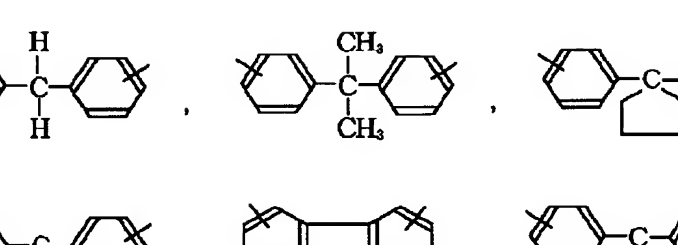
【0046】

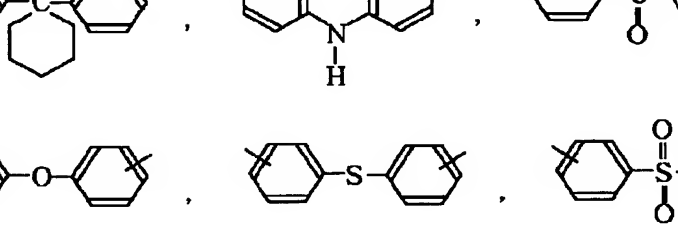
【化16】

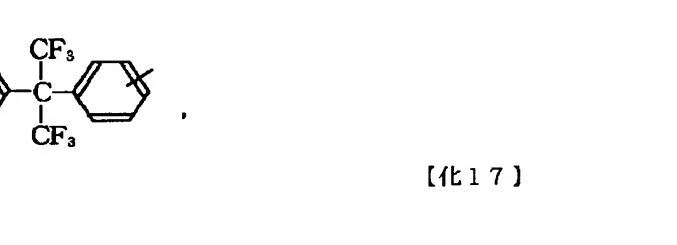
17

18



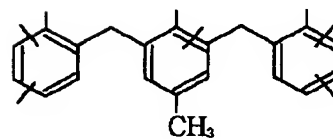
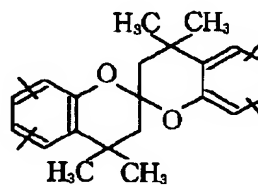
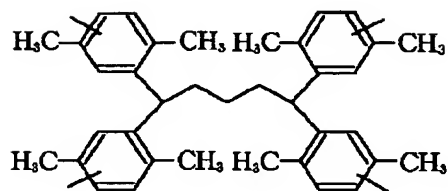
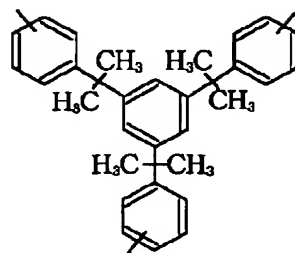
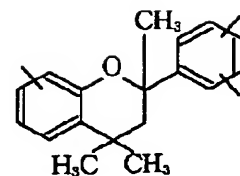
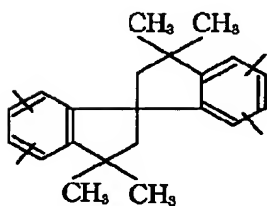
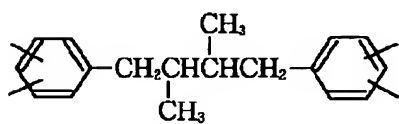
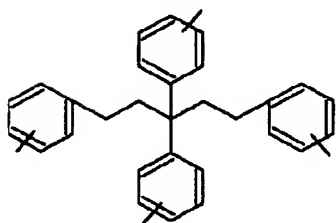
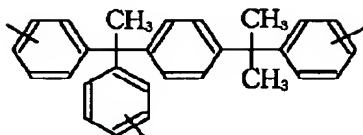
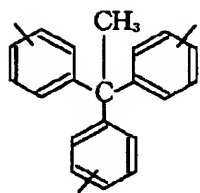






【化 1 7】

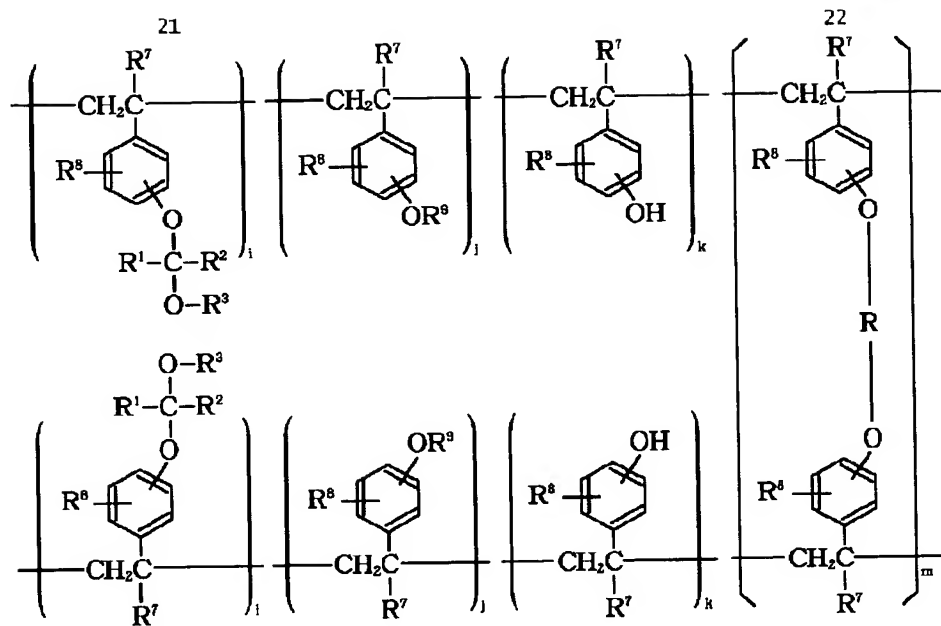
19



【0048】上記ベース樹脂としては、下記式(3B)、(3C)で示されるものが好ましい。

【0049】  
【化18】

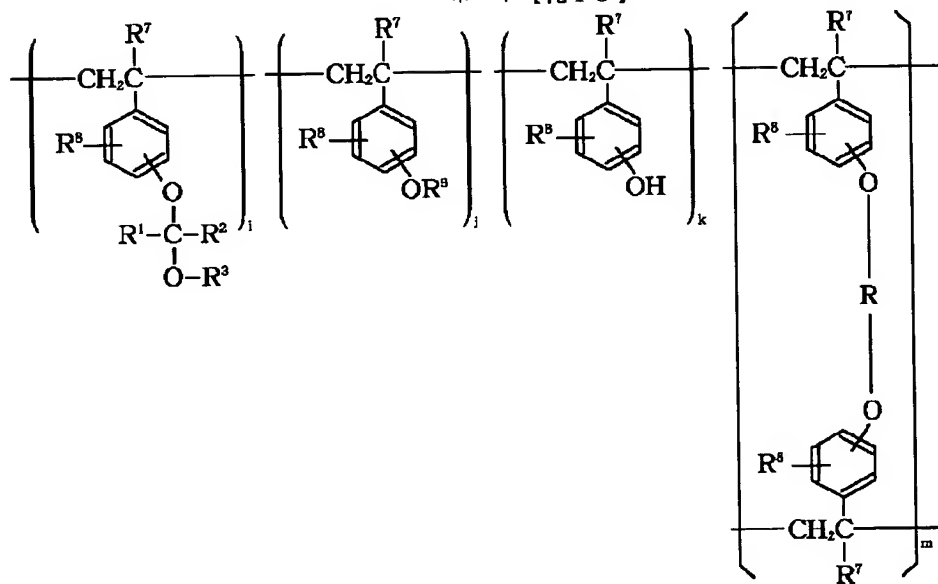
(12)



(3 B)

【0050】

\* \* 【化19】



(3 C)

【0051】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は上記と同様の意味を示し、 $R$ は式(2a)又は(2b)の架橋基である。 $i$ は正数、 $j$ は0又は正数、 $k$ 、 $m$ は正数であり、 $i + j + k + m = 1$ である。なお、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ の全体に対する $i$ 、 $m$ の割合(式(1)で示される酸不安定基の割合、式(2a)又は(2b)の架橋基の割合)は上述した通りであり、 $j$ 、 $k$ は、好適には

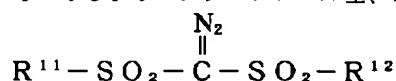
$0 \leq j / (i + j + k + m) \leq 0.5$ 、更に好ましくは  
 $0.6 \leq k / (i + j + k + m) \leq 0.8$ である。 $j$ の全体に対する割合が0.5を超え、 $k$ の全体に対する割合が0.9を超えるか、或いは $k$ の全体に対する割合が0.4に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0052】次に、本発明で使用する(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種\*20



(但し、 $R^{10}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $n$ は2又は3である。)

【0056】 $R^{10}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、※



(但し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0058】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフ

\*以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0053】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂(上記(B)成分と後述する(E)成分との合計量、以下同様)100部(重量部、以下同様)に対して100~5,000部、特に300~2,000部が好適である。

【0054】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(4)のオニウム塩、式(5)のジアゾメタン誘導体、式(6)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0055】

(4)

※4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0057】

【化20】

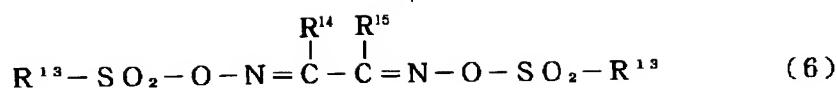
(5)

フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェ

ネチル基等が挙げられる。

【0059】

\*【化21】



(但し、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0060】 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0061】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホ



ニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (カンファースルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(*p*-トルエンシルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(*p*-トルエンシルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、*p*-トルエンシルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、*p*-トルエンシルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(*p*-トルエンシルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンシルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンシルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンシルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンシルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(*p*-トルエンシルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル) -  $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0062】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.2~20部、より好ましくは0.5~10部である。0.2部より少ないと感度が悪

い場合があり、20部より多いとアルカリ溶解速度が低下することによってレジスト材料の解像性が低下する場合があります。またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下する場合がある。

【0063】また、本発明のレジスト材料には、(D)成分として塩基性化合物を配合する。

【0064】この(D)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0065】このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0066】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチ

レンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0067】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトリエチン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-（1-ブチルベンチル）ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-（1-エチルプロピル）ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキ

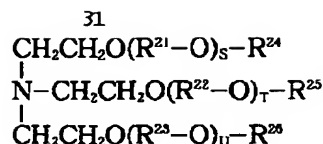
サリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0068】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、2-（2-ヒドロキシエチル）ビリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ビペラジン、1-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル〕ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシシクロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-（2-ヒドロキシエチル）フタルイミド、N-（2-ヒドロキシエチル）イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

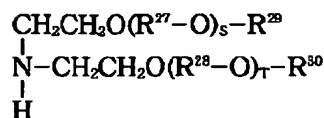
【0069】更に、下記一般式（7）及び（8）で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0070】

【化22】



(7)



(8)

(式中、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{25}$ と $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{30}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ は水素原子を含まない。)

【0071】ここで、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】また、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0073】更に、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{25}$ と $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{24}$ と $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{30}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0074】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0075】上記(7)、(8)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]アミン、

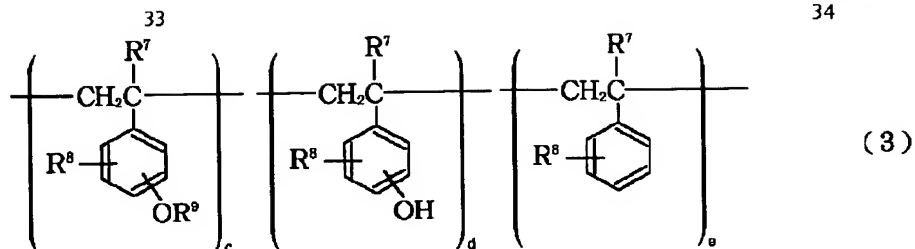
トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシシプロボキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)メチル]エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0076】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量はベース樹脂100部に対して0.01~10部、特に0.01~5部、更に好ましくは0.05~4部を混合したものが好適である。配合量が0.01部未満だと解像度が低下し、PEDにおいて表面難溶層が形成される。TiNのような塩基性基板において掘引き形状となる。10部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0077】本発明においては、上記(B)成分の高分子化合物に加え、(E)成分として別の高分子化合物(ベース樹脂)、特に下記一般式(3)で示される繰返し単位を有する重量平均分子量が3,000~30,000の高分子化合物を配合することができる。これにより、パターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができ、有利である。

【0078】

【化23】



【0079】式中、 $R'$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は上記と同様の意味を示し、 $c$ 及び $e$ は0又は正数、 $d$ は正数であり、 $c + d + e = 1$ である。これらの組成比は  $0 \leq c / (c + d + e) \leq 0.6$ 、好ましくは  $0.1 \leq c / (c + d + e) \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq d / (c + d + e) \leq 1.0$ 、好ましくは  $0.6 \leq d / (c + d + e) \leq 0.9$  である。

【0080】このような高分子化合物は、重量平均分子量が3,000~300,000、好ましくは5,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【0081】更に、このベース樹脂において、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があります、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の掘引きの原因となる場合があります。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0~2.5、特に1.0~1.5の狭分散であることが好ましい。

【0082】なお、このベース樹脂(E)の配合量と(B)成分のベース樹脂との配合割合は、0:100~90:10の重量比が好ましく、特に0:100~50:50が好適である。上記ベース樹脂(E)の配合量が上記重量比より多いと、(B)成分のベース樹脂による所望の効果が得られない場合がある。

【0083】更に、(F)成分の溶解阻止剤としては、公知のものを使用することができるが、分子内に一つ以上酸によって分解する基(酸不安定基)を有する低分子量の化合物やポリマーが好ましい。低分子量の化合物としては、具体的にビスフェノールA誘導体が挙げられるが、特にビスフェノールAの水酸基をtert-ブトキシ基やtert-ブトキシカルボニルオキシ基、エトキシエチル基で置換した化合物が好ましい。溶解阻止剤の添加量は、全ベース樹脂100重量部に対し0~50重量部、好ましくは10~30重量部である。

【0084】また、本発明で用いるレジスト材料には、成膜性を向上させるために、界面活性剤を添加することは任意である。具体的には、パーフルオロアルキルポリ

オキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルE O付加物等が挙げられ、吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレン等が挙げられる。

【0085】本発明に従って、ポジ型レジスト材料を使用してパターン形成を行うためには、上述したPEB工程での温度コントロールを行う以外は、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハ上へスピンコーティング法によりレジスト材料を塗布し、80~150℃で30~200秒間ベーク(プリベーク)した後、0.5~2.0μm厚みのレジスト膜を形成する。

【0086】その後、遠紫外線、電子線、X線等の光エネルギー線を照射して、70~140℃で30~200秒間ベーク(ポストエクスポージャーベーク:PEB)し、次いでアルカリ水溶液で現像することにより行うことができる。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも波長254~193nmの遠紫外線光、電子線及びX線による微細パターン形成に最適である。

【0087】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0088】【実施例、比較例】Polym. 1~7で示される部分的に水酸基が酸不安定基で保護されたポリヒドロキシシチレンと、PAG. 1~3で示される酸発生剤と、DR1. 1、2で示される添加剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等の溶剤に溶解し、レジスト組成物を調合し、更に各組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調製した。

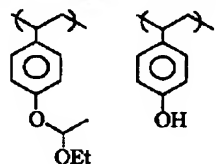
【0089】得られたレジスト液を、シリコンウェハにスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジスト膜の厚みを0.8μmの厚さにした。

【0090】これをエキシマレーザーステッパー(ニコン社製、NSR-2005EX8A, NA=0.5)を用いて露光し、露光後、直ちに23℃で関係湿度45%の環境下(実施例)又は乾燥窒素流量5nl/minの雰囲気下(比較例)110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶

液中で60秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得た。乾燥窒素5nl/minの23℃での関係湿度は5%であった。また、塩基性化合物を添加しないレジスト組成物を調製し、実施例と同様にポジ型のパターンを得た。

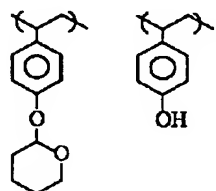
【0091】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1～4に示す。

評価方法：0.35μmのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（E<sub>op</sub>）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの＊



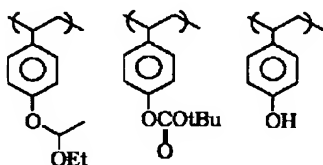
Polym.1

EOE : OH = 0.38 : 0.62



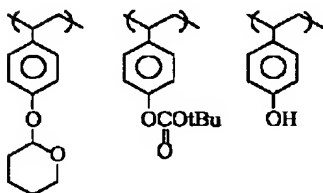
Polym.2

THP : OH = 0.32 : 0.68



Polym.3

EOE : t-Boc : OH = 0.27 : 0.08 : 0.65



Polym.4

THP : t-Boc : OH = 0.25 : 0.06 : 0.69

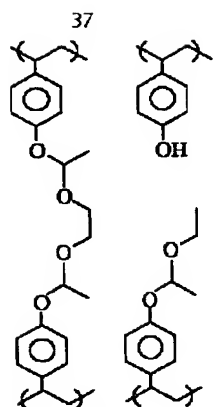
【0093】

【化25】

＊最小線幅を評価レジストの解像度とし、0.30μmパターンの形状を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。乾燥窒素雰囲気下でPEBを行った場合又は塩基性化合物を添加しない場合の何れもパターンが形成できなかったのに対して、関係湿度45%でPEBを行った場合はパターン形成が可能であった。

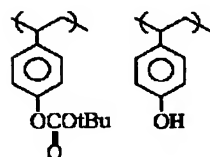
【0092】

【化24】



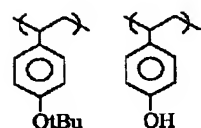
Polym.5

Crosslink : EOE : OH = 0.03 : 0.30 : 0.67



Polym.6

t - Boc : OH = 0.30 : 0.70

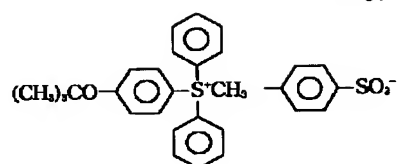


Polym.7

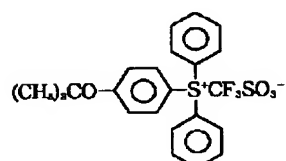
t - Bu : OH = 0.30 : 0.70

【 0 0 9 4 】

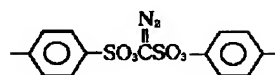
\* \* 【 化 2 6 】



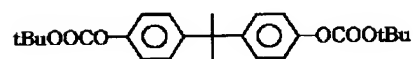
PAG.1



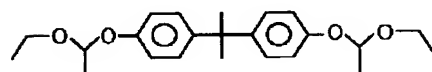
PAG.2



PAG.3



DRI.1



DRI.2

【 0 0 9 5 】

【 表 1 】

実施例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						0.30 $\mu$ m プ ロファイル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	塩基性 化合物	溶媒	45% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn				
1	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリブチ ルアミン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	矩形
2	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリエタ ン ールアミン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	矩形
3	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMMEA (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	矩形
4	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMEEA (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	矩形
5	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMEMEA (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	矩形

TMMEA：トリス { (2-メトキシメトキシ) エチ  
ル } アミン

TMEEA：トリス { 2- (2-メトキシエトキシ) エ  
チル } アミン

TMEMEA：トリス [2- { (2-メトキシエトキ  
シ) メトキシ } エチル] アミン

【0096】

【表2】

実施例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]							0.30 $\mu$ m プロパ イル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	塩基性 化合物	溶解 阻止剤	溶媒	45% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn					
6	Polym.2 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリブチ ルアミン (0.1)	—	PGMEA (300)	矩形
7	Polym.3 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
8	Polym.4 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
9	Polym.5 (80)	35000	3.5	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
10	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	DRL1 (16)	PGMEA (300)	矩形
11	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	DRL2 (16)	PGMEA (300)	矩形
12	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.2 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
13	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.3 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
14	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
	Polym.6 (20)	10500	1.09					
15	Polym.1 (60)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
	Polym.7 (20)	10500	1.09					
16	Polym.5 (60)	35000	3.5	PAG.1 (4)	〃	—	PGMEA (300)	矩形
	Polym.3 (20)	10500	1.09					
17	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	MMP (300)	矩形
18	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	EIPA (300)	矩形
19	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	〃	—	EL (300)	矩形

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテル  
アセテート

EL：乳酸エチル

EIPA：エトキシイソプロパノール

MMP：3-メトキシプロピオン酸メチル  
【0097】

【表3】



実施例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						0.30 $\mu$ m プロファイル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	塩基性化合物	溶媒	45% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn				
20	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ビペリジンエタノール (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
21	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	1-アザ-15-クラウン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
22	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリエチルアミン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
23	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	N-メチルアニリン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
24	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ジメチルピリジン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
25	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	N,N-ジメチルアセトアミド (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
26	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	イミダゾール (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形
27	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ニコチン酸アミド (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	矩形

【0098】

\* \* 【表4】

比較例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						0.30 $\mu$ m プロファイル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	添加剤	溶媒	5% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn				
1	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	スカムあり パターン解像せず
2	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリエタノールアミン (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	スカムあり パターン解像せず
3	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMMEA (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	スカムあり パターン解像せず
4	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMMEA (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	スカムあり パターン解像せず
5	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	TMMEA (0.1)	PGMEA (210) EL (90)	スカムあり パターン解像せず

【0099】

【表5】

比較例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]							0.30 $\mu$ m プ ロファイル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	塩基性 化合物	溶解 阻止剤	溶媒	5% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn					
6	Polym.2 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリブチ ルアミン (0.1)	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
7	Polym.3 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	表面難溶層 あり
8	Polym.4 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	表面難溶層 あり
9	Polym.5 (80)	35000	3.5	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
10	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	DRL1 (16)	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
11	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	DRL2 (16)	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
12	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.2 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
13	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.3 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
14	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
	Polym.6 (20)	10500	1.09					
15	Polym.1 (60)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
	Polym.7 (20)	10500	1.09					
16	Polym.5 (60)	35000	3.5	PAG.1 (4)	"	—	PGMEA (300)	スカムあり パターン解 像せず
	Polym.3 (20)	10500	1.09					
17	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	MMP (300)	スカムあり パターン解 像せず
18	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	EIPA (300)	スカムあり パターン解 像せず
19	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	"	—	EL (300)	スカムあり パターン解 像せず

【0100】

【表6】

比較例	レジスト組成 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						0.30 $\mu$ m プ ロファイル
	アルカリ可溶性樹脂			酸発生剤	塩基性化合物	溶媒	5% PEB
	構造	Mw	Mw/Mn				
20	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ピペリジシエタノ ール (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
21	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	1-アザ-15-ク ラウン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
22	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	トリエチルアミン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
23	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	N-メチルアニリ ン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
24	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ジメチルピリジン (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
25	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	N,N-ジメチルア セトアミド (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
26	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	イミダゾール (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
27	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	ニコチン酸アミド (0.1)	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず
28	Polym.1 (80)	10500	1.09	PAG.1 (4)	—	PGMEA (210) / EL (90)	スカムあり パターン解 像せず

【0101】

を促進させ、パターンを安定して得ることができる。

【発明の効果】本発明によれば、アセタールの脱離反応

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**